

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

DIALOG(R)File 347:JAPIO  
(c) 1998 JPO & JAPIO. All rts. reserv.

03319504

LITHIUM ION CONDUCTIVE POLYMER ELECTROLYTE

PUB. NO.: 02-295004 [JP 2295004 A]  
PUBLISHED: December 05, 1990 (19901205)  
INVENTOR(s): AKASHIRO KIYOAKI  
NAGAI TATSU  
KAWAKAMI AKIRA  
KAJITA KOZO

APPLICANT(s): HITACHI MAXELL LTD [000581] (A Japanese Company or Corporation), JP (Japan)

APPL. NO.: 01-116736 [JP 89116736]  
FILED: May 09, 1989 (19890509)

ABSTRACT

PURPOSE: To obtain a solid-state polymer electrolyte showing its satisfactory lithium ion conductivity at room temperature by using a polymer prepared through the process of giving a reaction to the unsaturated group of polyether glycol having its unsaturated group at its end so as to be subjected to cross-linking treatment.

CONSTITUTION: There is used a cross-linked polymer prepared through the process of giving a reaction to the unsaturated group of polyether glycol which is represented by a formula 1 and has the unsaturated group at the end of the formula for being subjected to cross-linking treatment. This cross-linked polymer can be obtained through the process of reacting the unsaturated group of the polyether glycol having its unsaturated group at its end with gamma rays, electron beams, ultraviolet rays or the like for being subjected to cross-linking treatment, and it shows high lithium ion conductivity when compounded with salt of lithium. Moreover, this polymer is softened at room temperature and ready to form a conductive film. Thus, a lithium ion conductive polymer electrolyte can be obtained with remaining in its solid state at room temperature and with its excellent ion conductivity.

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平2-295004

⑮ Int.Cl.<sup>1</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成2年(1990)12月5日

H 01 B 1/12  
C 08 L 71/02  
H 01 M 6/18

L Q D

Z

7364-5G

E

7921-4J

8222-5H※

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全11頁)

⑭ 発明の名称 リチウムイオン伝導性ポリマー電解質

⑯ 特 願 平1-116736

⑰ 出 願 平1(1989)5月9日

⑱ 発 明 者 赤 代 清 明 大阪府茨木市丑寅1丁目1番88号 日立マクセル株式会社  
内⑱ 発 明 者 長 井 龍 大阪府茨木市丑寅1丁目1番88号 日立マクセル株式会社  
内⑱ 発 明 者 川 上 章 大阪府茨木市丑寅1丁目1番88号 日立マクセル株式会社  
内⑱ 発 明 者 梶 田 耕 三 大阪府茨木市丑寅1丁目1番88号 日立マクセル株式会社  
内

⑲ 出 願 人 日立マクセル株式会社 大阪府茨木市丑寅1丁目1番88号

⑳ 代 理 人 弁理士 三輪 鐵雄

最終頁に続く

## 明 細 書

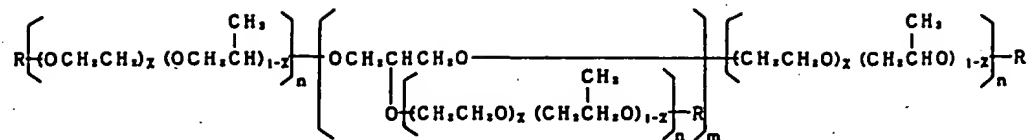
## 1. 発明の名称

リチウムイオン伝導性ポリマー電解質

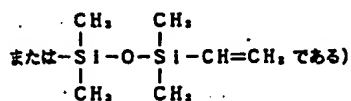
## 2. 特許請求の範囲

(I) リチウム塩と有機ポリマーとの複合体からなるリチウムイオン伝導性ポリマー電解質において、上記の有機ポリマーが、次の式(I)で表される末端に不飽和基を有するポリエーテルグリコールの不飽和基を反応させて架橋処理した架橋ポリマーからなることを特徴とするリチウムイオン伝導性ポリマー電解質。

式 (1) :



(式中、 $m \geq 1$ 、 $n = 2 \sim 50$ 、 $x = 0.1 \sim 1$ で、 $R$ は  $-\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ 、 $-\overset{\text{O}}{\underset{||}{\text{C}}}-\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $-\overset{\text{O}}{\underset{||}{\text{C}}}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ 、



- 2 -

## 3. 発明の詳細な説明

## (産業上の利用分野)

本発明は、リチウム電池、エレクトロクロミックディスプレイなどの電解質や、リチウムイオン濃度センサー、リチウムイオン分離膜などの用途に供されるリチウムイオン伝導性ポリマー電解質に関する。

## (従来の技術)

リチウム電池などのリチウムイオン伝導性固体電解質として、柔軟性がありフィルム状に成形することが容易なポリマー電解質を用いる試みがなされている。

このポリマー電解質は、リチウム塩を溶解する有機ポリマーとリチウム塩との複合体からなるものであり、その柔軟でフィルム状に成形することが容易であるという特性を生かして、これを薄型化や小型化が要請されているリチウム電池に適用すれば、電池作製のための作業性や封止の面で有利となり、低コスト化にも役立たせることができるという利点がある。また、その柔軟性によって

エレクトロクロミックディスプレイなどの電解質やリチウムイオン濃度センサーなどとしても有用であると考えられる。

このようなポリマー電解質を構成させる有機ポリマーとしては、これまで、ポリエチレンオキサイド、ポリエチレンイミン、ポリエチレンサクシネートなどが提案されていた。(たとえば、*Fast Ion Transport in Solid P.131(1979)*)。

## (発明が解決しようとする課題)

しかしながら、上記従来の有機ポリマーとリチウム塩との複合体からなるポリマー電解質は、高温ではそのポリマー成分が結晶性を失って良好なリチウムイオン伝導性を示すものの、25℃程度の室温下では結晶性が高いためにリチウムイオン伝導性が低く、室温下で用いることがほとんどのリチウム電池や前述のごとき各種用途に応用した時に、性能上十分に満足できないという問題があった。

したがって、本発明は、ポリマー電解質の有機ポリマーとして、従来使用の有機ポリマーとは異

なるポリマーを用いることによって、室温で固体状で、かつ良好なリチウムイオン伝導性を示すポリマー電解質を提供することを目的とする。

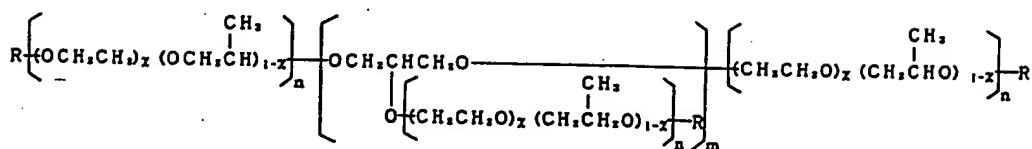
(課題を解決するための手段)

本発明者らは、上記の目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、ポリマー電解質を構成させる有機ポリマーとして、末端にビニル基などの不飽和基を有するポリエーテルグリコールの不飽和基を反応させて架橋処理した架橋ポリマーを用いるときは、室温で良好なリチウムイオン伝導性を示す固体状のポリマー電解質が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

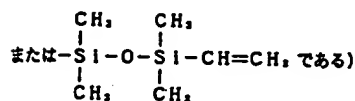
すなわち、本発明は、リチウム塩と有機ポリマーとの複合体からなるリチウムイオン伝導性ポリマー電解質において、上記の有機ポリマーが、次の式(II)で表される末端に不飽和基を有するポリエーテルグリコールの不飽和基を反応させて架橋処理した架橋ポリマーからなることを特徴とするリチウムイオン伝導性ポリマー電解質に関する。

- 5 -

式(II)：



(式中、 $m \geq 1$ 、 $n = 2 \sim 50$ 、 $x = 0.1 \sim 1$ で、 $R$ は  $-\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ 、 $-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $-\text{C}(=\text{O})-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ 、



- 6 -

- 17 -

本発明において、ポリマー電解質を構成させるために用いる架橋ポリマーは、式Ⅱで表される末端に不飽和基を有するポリエーテルグリコールの不飽和基を、 $\gamma$ 線、電子線、紫外線、可視光線、ラジカル開始剤などで反応させて架橋処理することにより得られたものであって、これまで検討してきたジイソシアナートによりウレタン架橋をしたものに比べて架橋点が軟らかく、リチウム塩と複合体化させたときに、高いリチウムイオン伝導性を示す。

また、架橋前の式Ⅱで表されるポリエーテルグリコールは、エチレンオキシド、プロピレンオキシドに基づくエーテル酸素が多く、このエーテル酸素がリチウムイオンと錯体を形成してリチウムイオン伝導性を示すので、高いリチウムイオン伝導性を示す要因となる。しかも、上記式Ⅱで表されるポリエーテルグリコールは、主鎖にエチレンオキシド-プロピレンオキシドがグラフト重合しているので、高分子量化しても融点が高くなり、したがって軟らかく、そのため室温で

高いリチウムイオン伝導性を有する膜を形成しやすいという特徴を有している。

架橋前 ポリエーテルグリコールを表す式Ⅱにおいて、 $m \geq 1$ であるが、これは $m=0$ ではグラフト化による融点 低下が期待できず、ポリマーが硬くなって、高いリチウムイオン伝導性を有する膜が得られにくくなるからである。そして、この $m$ が大きくなるに伴ってポリマーのガラス転移温度が高くなるので、この $m$ としては100 以下であることが望ましい。特に望ましくは、 $m=2 \sim 20$ である。

また、式Ⅱにおいて、 $n=2 \sim 50$ であるが、これは $n$ が2より小さくなると、エーテル酸素が少なくなって高いリチウムイオン伝導性が得られなくなり、 $n$ が50を超えると架橋した時に未架橋のポリエーテル鎖が残り、ポリマーが硬くなるからであり、望ましくは、 $n=4 \sim 30$ である。

式Ⅱにおける $x$ は、エチレンオキシド(EO)とプロピレンオキシド(PO)のEO/(EO+PO)比を示すものであり、 $x=0.1 \sim 1$ であ

- 7 -

ることが必要であるが、これは $x$ が0.1より小さい場合は、エチレンオキシドが少ないために、リチウム塩との錯形成がしにくく、その結果、リチウムイオン伝導性が低くなるからである。

式Ⅱで表されるポリエーテルグリコールの末端の不飽和基を反応させるには、 $\gamma$ 線、電子線、紫外線、可視光線またはラジカル開始剤が使用されるが、このラジカル開始剤としては、たとえばクメンヒドロペルオキシド、過酸化ベンゾイル、過酸化ラウロイル、過酸化カリウム、ブチロヒドロペルオキシド、ジクミルペルオキシド、ジ-*t*-ブチルペルオキシドなどの有機過酸化物、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビス-2,4-ジメチルパロニトリル、アゾビスシクロヘキサカルボニトリルなどのアゾビス化合物が用いられ、その使用量は、式Ⅱで表される末端に不飽和基を有するポリエーテルグリコール 100重量部に対して通常0.01~1重量部であり、反応は25~100℃で5分~2時間程度の反応時間で行われ、目的とする架橋ポリマーが得られる。

- 8 -

本発明において、上記の架橋ポリマーと共に、リチウムイオン伝導性ポリマー電解質を構成させるリチウム塩としては、従来のポリマー電解質に用いられているものがいずれも使用可能である。その具体例をあげると、たとえばLiBr、LiI、LiSCN、LiBF<sub>4</sub>、LiAsF<sub>6</sub>、LiClO<sub>4</sub>、LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>、LiC<sub>4</sub>F<sub>9</sub>SO<sub>3</sub>、LiHgI<sub>2</sub>などがある。これらのリチウム塩の使用量は、上記の架橋ポリマーに対し通常1~30重量%の範囲、特に3~20重量%の範囲が望ましい。

本発明のリチウムイオン伝導性ポリマー電解質は、上記の架橋ポリマーとリチウム塩との複合体からなるものであるが、この複合体は、たとえば上記の架橋ポリマーをリチウム塩を溶解した有機溶媒溶液に浸漬し、リチウム塩溶液を架橋ポリマー中に浸透させてから、有機溶媒溶液を蒸発除去することによって得ることができる。

上記のように架橋ポリマーをリチウム塩溶液に浸漬することにより、リチウム塩が架橋ポリマー

- 9 -

- 18 -

- 10 -

中 エーテル酸素と錯体を形成して結合し、溶媒除去後も上記結合が保たれて、架橋ポリマーとリチウム塩との複合体が得られる。

ポリマー電解質の形態は、その用途目的などによって適宜決められる。たとえば、ポリマー電解質をリチウム電池用の電解質として用い、かつ正負両極間のセパレータとしての機能を兼ねさせる場合は、ポリマー電解質をシート状に形成すればよい。このシート状のポリマー電解質を得るには、架橋ポリマーをシート状に形成し、このシート状の架橋ポリマーをリチウム塩の有機溶媒溶液に浸漬し、リチウム塩溶液を架橋ポリマーに浸透させてから、有機溶媒を蒸発除去すればよい。上記ポリマー電解質のシートとしては、一般にフィルムと呼ばれているようなミクロンオーダーのきわめて薄いものも作製することができる。

また、本発明のポリマー電解質をリチウム電池の正極に適用する場合は、架橋前の式(Ⅱ)で表される末端に不飽和基を有するポリエーテルグリコール、ラジカル開始剤、正極活性物質などを所定割合

で加え、上記式(Ⅱ)で表される末端に不飽和基を有するポリエーテルグリコールの不飽和基を反応させて架橋したのち成形し、得られた成形体をリチウム塩の有機溶媒溶液に浸漬し、その後、有機溶媒を蒸発除去すればよい。そうすることによって、ポリマー電解質と正極活性物質などが混在一体化したものが得られる。

ポリマー電解質を得るにあたって、リチウム塩を溶解させる有機溶媒としては、リチウム塩を充分に溶解し、かつ架橋ポリマーと反応しない有機溶媒であればよく、たとえばアセトン、テトラヒドロフラン、ジメトキシエタン、ジオキソラン、プロピレンカーボネート、アセトニトリル、ジメチルフォルムアミドなどが用いられる。

第1図は上記した本発明のポリマー電解質を用いたリチウム電池の一例を示すもので、図中、(1)はステンレス鋼からなる方形平板状の正極集電板、(2)は周辺を一面側へ段状に折曲した主面と同じ向きの平坦状の周辺部(2a)を設けたステンレス鋼からなる浅い方形皿状の負極集電板、(3)は両極集電

- 11 -

板(1)、(2)の対向する周辺部(1a)、(2a)間を封止する接着剤層である。

(4)は両極集電板(1)、(2)間に形成された空間(5)内において正極集電板(1)側に配された本発明のポリマー電解質と正極活性物質などを既述の方法にてシート状に成形してなる正極、(6)は空間(5)内において負極集電板(2)側に装填されたリチウムまたはリチウム合金からなる負極、(7)は正極(4)と負極(6)との間に介在させた本発明のポリマー電解質をシート状に成形してなるセパレータである。

なお、上記正極(4)は、場合により正極活性物質とポリテトラフルオロエチレン粉末などの結着剤や電子伝導助剤とを混合してシート状に成形したものなどであってもよい。正極(4)に用いる正極活性物質としては、たとえば $TiS_2$ 、 $MoS_2$ 、 $V_2O_5$ 、 $V_2O_6$ 、 $VSe$ 、 $NiPS_2$ 、ポリアニリン、ポリピロール、ポリチオフェンなどの1種もしくは2種以上が用いられる。

このように構成されるリチウム電池は、セパレータ(7)が前記リチウムイオン伝導性ポリマー電解

- 12 -

質からなるシート状物であることにより、また正極(4)が上記リチウムイオン伝導性ポリマー電解質を含む同様のシート状物であることによって、電池の薄型化や電池作製のための作業性、封止の信頼性などの向上に寄与させることができ、また液体電解質のような濃度の心配が本質的にないといった種々の利点を有するうえに、上記ポリマー電解質がそのリチウムイオン伝導性に優れていることにより、一次電池としての放電特性や二次電池としての充放電サイクル特性に非常に優れたものとなる。

(実施例)

以下に実施例をあげて本発明をより具体的に説明する。

実施例1

ユニグリアV-610T(商品名、日本油脂製、式(Ⅱ)で表される末端にビニル基(一般式(1)中のRで示される不飽和基がビニル基であるので、その旨を明らかにするため、Rがビニル基のものについては、不飽和基と表現せずにビニル基で示す)

- 13 -

- 19 -

- 14 -

を有するポリエーテルグリコールを合成するためのポリエーテルグリコールで、平均分子量10,000) 100gとアセチレン 2.6gをオートクレーブ中、水酸化カリウム 添加下で50℃で6時間反応させて末端をビニルエーテルに変成した。

上記のようにして末端をビニルエーテルに変成したポリエーテルグリコールは、式Ⅱで表される末端にビニル基を有するポリエーテルグリコールに該当するもので、式Ⅱ中における $m$ 、 $n$ 、 $z$ および $R$ は、 $m=6$ 、 $n=28$ 、 $z=1.0$ 、 $R=-CH=CH_2$ である。

つぎに、上記のようにして得た末端にビニル基を有するポリエーテルグリコール5gとアゾビスイソブチロニトリル 0.2mgとを試料ビンの中に入れ、マグネットスカラーで攪拌後、得られた粘性溶液をアルミニウム板に滴下し、アルゴンガス中ホットプレー上で100℃で1時間反応させて架橋処理し、架橋ポリマーを得た。得られた架橋ポリマーをアルミニウム板からはがし、アセトン中に浸漬し、未反応物を除去した。

- 15 -

ーテルグリコールを実施例1と同様の手段で架橋処理し、得られた架橋ポリマーを実施例1と同様にリチウム塩溶液に浸漬して厚さ0.1mmのシート状ポリマー電解質を得た。

### 実施例3

ユニグリAV-610Tに代えて、ユニグリAV-645(商品名、日本油脂製、式Ⅱで表される末端にビニル基を有するポリエーテルグリコールを合成するためのポリエーテルグリコールで、平均分子量5,000)を用いた以外は、実施例1と同様にして厚さ0.1mmのシート状ポリマー電解質を得た。

すなわち、上記ユニグリAV-645を実施例1と同様の手段で末端をビニルエーテルに変成して、式Ⅱで表される末端にビニル基を有するポリエーテルグリコールを得た。この末端にビニル基を有するポリエーテルグリコールを式Ⅱにしたがって示すと、 $m=6$ 、 $n=14$ 、 $z=1.0$ で、 $R=-CH=CH_2$ である。

つぎに、上記の末端にビニル基を有するポリエーテルグリコールを実施例1と同様 手段で架橋

続いて、この架橋ポリマーを2重量%のIBF、のアセトン溶液中に8時間浸漬し、上記IBF、アセトン溶液を架橋ポリマー中に含浸させた後、アセトンを蒸発除去して、厚さ0.1mmのシート状ポリマー電解質を得た。

### 実施例2

ユニグリAV-610Tに代えて、ユニグリAV-620(商品名、日本油脂製、式Ⅱで表される末端にビニル基を有するポリエーテルグリコールを合成するためのポリエーテルグリコールで、平均分子量2,000)を用いた以外は、実施例1と同様にして厚さ0.1mmのシート状ポリマー電解質を得た。

すなわち、上記ユニグリAV-620を実施例1と同様の手段で末端をビニルエーテルに変成して、式Ⅱで表される末端にビニル基を有するポリエーテルグリコールを得た。この末端にビニル基を有するポリエーテルグリコールを式Ⅱにしたがって示すと、 $m=6$ 、 $n=5$ 、 $z=1.0$ で、 $R=-CH=CH_2$ である。

つぎに、上記の末端にビニル基を有するポリエ

- 16 -

処理し、得られた架橋ポリマーを実施例1と同様にリチウム塩溶液に浸漬して厚さ0.1mmのシート状ポリマー電解質を得た。

### 実施例4

ユニグリAV-610Tに代えて、ユニグリAV-670(商品名、日本油脂製、式Ⅱで表される末端にビニル基を有するポリエーテルグリコールを合成するためのポリエーテルグリコールで、平均分子量7,000)を用いた以外は、実施例1と同様にして厚さ0.1mmのシート状ポリマー電解質を得た。

すなわち、上記ユニグリAV-670を実施例1と同様の手段で末端をビニルエーテルに変成して、式Ⅱで表される末端にビニル基を有するポリエーテルグリコールを得た。この末端にビニル基を有するポリエーテルグリコールを式Ⅱにしたがって示すと、 $m=6$ 、 $n=19$ 、 $z=1.0$ で、 $R=-CH=CH_2$ である。

つぎに、上記の末端にビニル基を有するポリエーテルグリコールを実施例1と同様の手段で架橋処理し、得られた架橋ポリマーを実施例1と同様

- 17 -

- 20 -

- 18 -



にリチウム塩溶液に浸漬して厚さ 0.1mm のシート状ポリマー電解質を得た。

#### 実施例 5

ユニグリ A V-610 T に代えて、ユニグリ A V-620 T (商品名、日本油脂製、式Ⅱで表される末端にビニル基を有するポリエーテルグリコールを合成するためのポリエーテルグリコールで、平均分子量 20,000) を用いた以外は、実施例 1 と同様にして厚さ 0.1mm のシート状ポリマー電解質を得た。

すなわち、上記ユニグリ A V-620 T を実施例 1 と同様の手段で末端をビニルエーテルに変成して、式Ⅱで表される末端にビニル基を有するポリエーテルグリコールを得た。この末端にビニル基を有するポリエーテルグリコールを式Ⅱにしたがって示すと、 $m=6$ 、 $n=56$ 、 $x=1.0$  で、R は  $-CH=CH_2$  である。

つぎに、上記の末端にビニル基を有するポリエーテルグリコールを実施例 1 と同様の手段で架橋処理し、得られた架橋ポリマーを実施例 1 と同様にリチウム塩溶液に浸漬して厚さ 0.1mm のシート

状ポリマー電解質を得た。

#### 実施例 6

ユニグリ A V-610 T に代えて、ユニグリ A V-635 T (商品名、日本油脂製、式Ⅱで表される末端にビニル基を有するポリエーテルグリコールを合成するため ポリエーテルグリコールで、平均分子量 40,000) を用いた以外は、実施例 1 と同様にして厚さ 0.1mm のシート状ポリマー電解質を得た。

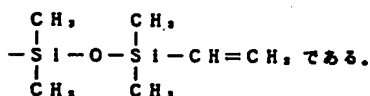
すなわち、上記ユニグリ A V-635 T を実施例 1 と同様の手段で末端をビニルエーテルに変成して、式Ⅱで表される末端にビニル基を有するポリエーテルグリコールを得た。この末端にビニル基を有するポリエーテルグリコールを式Ⅱにしたがって示すと、 $m=6$ 、 $n=113$ 、 $x=1.0$  で、R は  $-CH=CH_2$  である。

つぎに、上記の末端にビニル基を有するポリエーテルグリコールを実施例 1 と同様の手段で架橋処理し、得られた架橋ポリマーを実施例 1 と同様にリチウム塩溶液に浸漬して厚さ 0.1mm のシート状ポリマー電解質を得た。

- 19 -

#### 実施例 7

ユニグリ A V-610 T (前出) 100 g とハイドロビニルシロキサン 2.5 g をオートクレーブ中、オクテチル酸亜鉛を触媒とし、実施例 1 と同様に反応させて、末端をビニルシロキサンエーテルに変成して、式Ⅱで表される末端に不飽和基を有するポリエーテルグリコールを得た。この末端に不飽和基を有するポリエーテルグリコールを式Ⅱにしたがって示すと、 $m=6$ 、 $n=5$ 、 $x=1.0$  で、R は



つぎに、上記の末端に不飽和基を有するポリエーテルグリコールを実施例 1 と同様の手段で架橋処理し、得られた架橋ポリマーを実施例 1 と同様にリチウム塩溶液に浸漬して厚さ 0.1mm のシート状ポリマー電解質を得た。

#### 比較例 1

ポリエチレンオキシドのグリセリンエーテル (第一工業製薬製、平均分子量 3,000) 4 g とトリ

レン 2,4-ジイソシアナート 232 mg をフラスコに入れ、マグネットスカラーで攪拌後、アルミニウム板上に滴下し、アルゴンガス中ホットプレート上で 100℃ で 8 時間反応させて架橋ポリマーを得た。以後は実施例 1 と同様にして厚さ 0.1mm のシート状ポリマー電解質を得た。

上記のようにして得られたポリマー電解質の性能を調べるために以下のイオン伝導度試験および電池の内部抵抗試験を行った。

#### (イオン伝導度試験)

実施例 1~7 および比較例 1 のポリマー電解質をリチウムフェイルでサンドイッチ状に挟み、リチウム電極間の交流インピーダンスを測定し、複素インピーダンス解析を行って、室温 (25℃) でのイオン伝導度を測定した。結果は次の第 1 表に示すとおりである。

- 22 -

- 21 -

- 21 -

第 1 表

	イオン伝導度 (S/cm)
実施例 1	$1 \times 10^{-4}$
実施例 2	$1.4 \times 10^{-3}$
実施例 3	$2.0 \times 10^{-3}$
実施例 4	$4.2 \times 10^{-3}$
実施例 5	$4.5 \times 10^{-3}$
実施例 6	$1.4 \times 10^{-3}$
実施例 7	$7.9 \times 10^{-3}$
比較例 1	$1 \times 10^{-6}$

また、種々の温度条件下でのイオン伝導度を上記と同様にして測定した結果は、第 2 図に示すとおりである。なお、第 2 図において、縦軸はイオン伝導度 (S/cm) であり、横軸は絶対温度の逆数  $10^3/T$  (K<sup>-1</sup>) である。

## 〔電池の内部抵抗試験〕

実施例 1～7 および比較例 1 のポリマー電解質を用いて、第 1 図に示す構成の総厚 0.5mm、一辺の長さ 1cm の正方形の薄形リチウム電池を作製

- 23 -

一電解質は、25℃で  $1.4 \times 10^{-3}$  S/cm  $\sim 1 \times 10^{-4}$  S/cm と高いイオン伝導性を示したが、比較例 1 のポリマー電解質は 25℃でのイオン伝導度が  $1 \times 10^{-6}$  S/cm と低かった。そのため、第 2 表に示すように、本発明の実施例 1～7 のポリマー電解質を用いたリチウム電池の 25℃での内部抵抗は 100Ω $\sim$ 2400Ωであったが、比較例 1 のポリマー電解質を用いたリチウム電池の 25℃での内部抵抗は 10000Ωと大きかった。

## 〔発明の効果〕

以上説明したように、本発明では、リチウム塩と複合体を構成させる有機ポリマーとして、式(I)で表される末端に不飽和基を有するポリエーテルグリコールの不飽和基を反応させて架橋処理した架橋ポリマーを用いることによって、室温下で固体状で、かつイオン伝導性の優れたリチウムイオン伝導性ポリマー電解質を提供することができた。

## 4. 図面の簡単な説明

第 1 図は本発明のリチウムイオン伝導性ポリマー電解質をセパレータに用いたリチウム電池の一

した。なお負極はリチウムとアルミニウムとの合金を、正極は実施例 1～7 および比較例 1 と同組成のポリマー電解質と TIS とを含むシート状成形物をそれぞれ用いた。これら リチウム電池について、25℃、60℃、100℃での内部抵抗を測定した。結果は次の第 2 表に示すとおりである。

第 2 表

	内部抵抗 (Ω)		
	25℃	60℃	100℃
実施例 1	100	200	10
実施例 2	710	77	25
実施例 3	500	62.5	20
実施例 4	2400	35.7	14.1
実施例 5	2200	25	10
実施例 6	710	35.7	12.6
実施例 7	1300	22.2	10
比較例 1	10000	100	31.3

前記第 1 表に示すイオン伝導度試験の結果から明らかなように、本発明の実施例 1～7 のポリマ

- 24 -

例を示す縦断面図、第 2 図は実施例および比較例のリチウムイオン伝導性ポリマー電解質のイオン伝導度と温度との関係を示す特性図である。

## (7) ポリマー電解質からなるセパレータ

特許出願人 日立マクセル株式会社

代理人 弁理士 三 輪 隆 雄

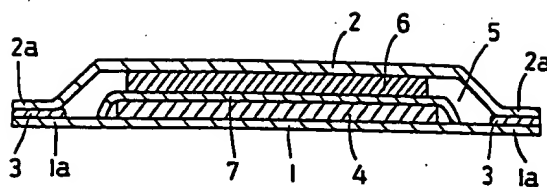


- 25 -

- 22 -

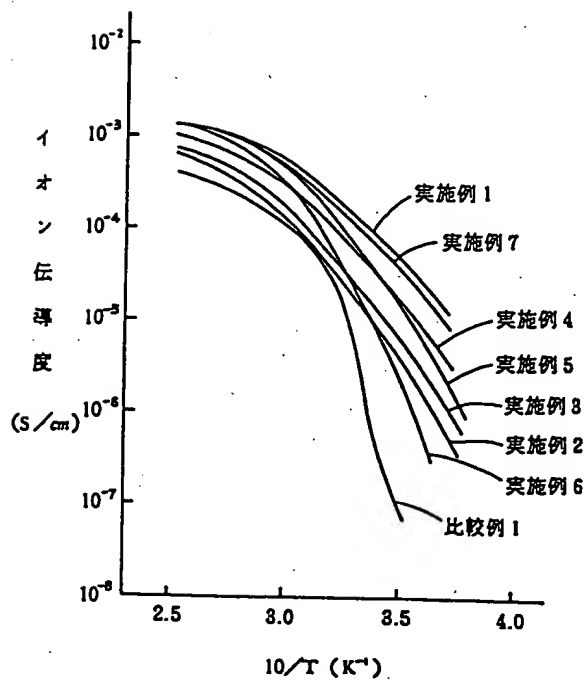
- 26 -

第 1 図



7...ポリマー電解質からなるセパレータ

第 2 図



第1頁の続き

⑤Int.Cl.<sup>8</sup>

H 01 M 10/40  
// C 08 G 65/32

識別記号

NQH  
NQJ

庁内整理番号

A 8222-5H  
7921-4J  
7921-4J

手続補正書(自発)

平成1年8月11日

特許庁長官 吉田 文 殿



7.添付書類の目録

(1) 図面(第2図)

1通

1.事件の表示

平成1年特許願第116736号

2.発明の名称

リチウムイオン伝導性ポリマー電解質

3.補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 大阪府茨木市丑寅一丁目1番88号

名称 (581) 日立マクセル株式会社

代表者 渡 邊 宏

4.代理人 〒550 電話 06 (531) 8277

住所 大阪市西区北堀江一丁目1番23号

養田ビル四ツ樹館

氏名 弁理士 (7806) 三 輪 振 雄



5.補正の対象

図面の「第2図」

6.補正の内容

「第2図」を別紙 通り補正する。

方式  
審査



第 2 図

